Über die elektrochemische Oxydation von Benzolsulfosäure, o-Toluol-sulfosäure und Benzol-p-disulfosäure, und die dabei auftretenden Persäuren

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst Stocker

aus Basel.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1925

Über die elektrochemische Oxydation von Benzolsulfosäure, o-Toluol-sulfosäure und Benzol-p-disulfosäure, und die dabei auftretenden Persäuren

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst Stocker

aus Basel.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1925

Herrn *Ernst Stocker* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. F. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, im Dezember 1924.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Prof. Dr. *F. Zschokke*
Dekan.

Die Zusammenstellung der Resultate gibt eine Inhaltsangabe des Manuskripts.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen VII Fasciculus Sextus. Jahrgang 1924.

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0108

Über die elektrochemische Oxydation von Benzolsulfosäure, o-Toluol-sulfosäure und Benzol-p-disulfosäure, und die dabei auftretenden Persäuren [1]).

1. *Das Problem.*

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die elektrochemische Oxydation von Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure fanden *Fr. Fichter, Robert Brändlin* und *Ernst R. Hallauer*[2]), dass die gegen chemische Reagentien so widerstandsfähige Benzol-p-disulfosäure an der Anode nicht unbeträchtlich oxydiert wird; dabei wurde ein Bariumsalz als Zwischenprodukt erhalten, dessen vorläufig ermittelte Zusammensetzung kein klares Bild über den Verlauf der Reaktion gab.

In einem andern Gebiet, bei Versuchen über die elektrochemische Darstellung von Saccharin, beobachteten *Fr. Fichter* und *Hans Löwe*[3]), dass o-Toluol-sulfosäure an der Anode nicht glatt in o-Sulfobenzoësäure übergeht, sondern dass gleichzeitig Hydroxylierung eintritt.

Die weitgehende Oxydation in diesen beiden Fällen ist ja nicht überraschend, wenn man den anodischen Sauerstoff als das energischste aller Oxydationsmittel anzusehen gelernt hat[4]). Zum vollen Verständnis dieser Reaktionen prüften wir zunächst das Verhalten der einfachsten aller aromatischen Sulfosäuren, der Benzolsulfosäure, an der Anode; auf Grund der dabei erworbenen Erfahrungen gelang es uns dann leicht, die Oxydation der o-Toluol-sulfosäure und der Benzol-p-disulfosäure aufzuklären.

---

[1]) Die experimentellen Einzelheiten dieser Untersuchung sind in der handschriftlichen Dissertation niedergelegt.

[2]) Helv. **3**, 410 (1920).

[3]) Helv. **5**, 60 (1922).

[4]) *Fr. Fichter*, Z. El. Ch. **27**, 487 (1921).

2. Benzolsulfosäure.

Wir verwandten wässrige Lösungen von freier Benzolsulfosäure zur elektrochemischen Oxydation, in normaler Konzentration (176 gr $C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O$/Liter), und arbeiteten an Bleidioxyd- oder Platinanoden. Die anodische Stromdichte wurde bei den präparativen Versuchen meist auf 0,05 Amp./cm² gehalten. Diaphragmen sind entbehrlich, doch treten beim Arbeiten ohne solche Reduktionen an der (Blei-)Kathode ein. An Bleidioxydanoden wurde mit einer Strommenge von 4 Farad/Mol ein Maximum der Ausbeute an Oxydationsprodukten beobachtet.

Die aus der braun gewordenen elektrolysierten Lösung isolierbaren Stoffe sind Fumarsäure bzw. Bernsteinsäure, wenig p-Chinon, viel Brenzcatechin-sulfosäure, gelegentlich p-Phenolsulfosäure, und Schwefelsäure. Zu ihrer Trennung wird der Elektrolyt zunächst etwa zehnmal mit Äther extrahiert und dadurch werden das Chinon und die zweibasischen Fettsäuren herausgeholt. Die wässrige Lösung wird hierauf mit Bariumcarbonataufschlemmung so lange neutralisiert, bis Kongopapier nicht mehr gebläut (aber Lackmus noch gerötet) wird. Dadurch lassen sich die Sulfat-ionen entfernen, während die Gefahr der Fällung von Phenolsulfosäure oder Brenzcatechin-sulfosäure in Form schwer löslicher basischer Bariumsalze[1]) vermieden bleibt. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats und des überschüssigen Bariumcarbonats versetzt man die Lösung mit basischem Bleiacetat, um so die Brenzcatechin-sulfosäure als basisches Bleisalz[2]) zu fällen. Aus dem letzteren gewinnt man die freie Brenzcatechinsulfosäure durch Zersetzen der wässrigen Suspension mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat von der (eventuell zu wiederholenden) Fällung mit basischem Bleiacetat enthält nur unveränderte Benzolsulfosäure, was durch genaue Untersuchung des Chlorids und des Amids erwiesen wurde, und kann nach geeigneter Reinigung für neue Elektrolysen verwendet werden.

Identifizierung der Oxydationsprodukte. a) Bernsteinsäure. Mit Diaphragma erhält man Fumarsäure, ohne Diaphragma ein Gemisch von Fumarsäure mit Bernsteinsäure, das, durch Natriumamalgam reduziert, im Vakuum sublimiert und zweimal aus Wasser umkrystallisiert wurde. Smp. 185°.

0,1083 gr Subst. gaben 0,1617 gr CO_2 und 0,0475 gr H_2O

$C_4H_6O_4$ Ber. C 40,66 H 5,12%

Gef. „ 40,73 „ 4,91%

---

[1]) Die mit Bariumhydroxyd eintreten würde, vgl. *H. Obermiller*, B. **40**, 3623 (1907) und spez. *E. Belloni* und *E. Bacci*, Gaz. **47**, II, 159 (1917).

[2]) *L. Barth* und *M. v. Schmidt*, B. **12**, 1260 (1879). Das bas. Bleisalz ist nach den genannten Autoren ein Gemenge. Bei verschiedenen Proben fanden wir Bleigehalte von 67,10, 67,12, 67,69%, wonach das Salz sich der Zusammensetzung $C_6H_4O_6SPb_2$ (Pb ber. 66,99%) nähert.

b) Brenzcatechin-sulfosäure. Die durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltene bräunliche Lösung wurde wieder mit Bariumcarbonataufschlemmung unter Verwendung von Kongopapier als Indikator neutralisiert und das erhaltene Bariumsalz im Vakuum fraktioniert eingedunstet. Das Salz bildet braune Krusten.

0,1532 gr Subst. gaben mit H_2SO_4 abgeraucht 0,0704 gr $BaSO_4$
0,1252 gr Subst. gaben mit H_2SO_4 abgeraucht 0,0576 gr $BaSO_4$
0,1112 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0994 gr $BaSO_4$
0,5263 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,4714 gr $BaSO_4$
$(C_6H_5O_5S)_2Ba$[1]) Ber. Ba 26,64 S 12,42%
Gef. „ 27,04; 27,07 „ 12,28; 12,29%

Das Salz gibt sich durch die intensiv grüne, mit Natriumcarbonat in Rot umschlagende Farbreaktion mit Ferrichlorid ohne weiteres als Brenzcatechinderivat zu erkennen. Infolge der starken Färbekraft[2]) der Brenzcatechin-Eisenverbindung kann man aber nicht beurteilen, ob daneben p-phenolsulfosaures Salz vorliegt; absichtlich hergestellte Mischungen von p-phenolsulfosaurem und brenzcatechin-sulfosaurem Salz zeigen dieselbe grüne, nur wenig veränderte Farbreaktion. Nur in einem Falle wurde mit einer Fraktion des aus der Elektrolyse gewonnenen Bariumsalzes die violette Farbreaktion der p-Phenolsulfosäure mit Ferrichlorid beobachtet.

c) Veratrol-sulfosäure. 23 gr rohe, aus dem Bleisalz freigemachte, im Vakuum eingedampfte, braune Brenzcatechin-sulfosäure wurde in Methylalkohol gelöst, mit 104 gr Methyljodid versetzt und dann im Leuchtgasstrom eine methylalkoholische Lösung von 6,7 gr Kaliumhydroxyd zugegeben und das Ganze 8 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt und gerührt[3]). Bei allen diesen Operationen wird ein grosser Teil des Materials durch Oxydation verdorben. Schliesslich wird der Methylalkohol abdestilliert, das ausfallende Kaliumjodid entfernt, der Rest des Jodions mit Silbersulfat gefällt, und das durch erneutes Eindampfen im Vakuum erhaltene Gemisch von Kaliumsulfat und veratrolsulfosaurem Kalium mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die gelbe alkoholische Lösung gibt beim Abkühlen einen voluminösen Niederschlag des gesuchten Kaliumsalzes.

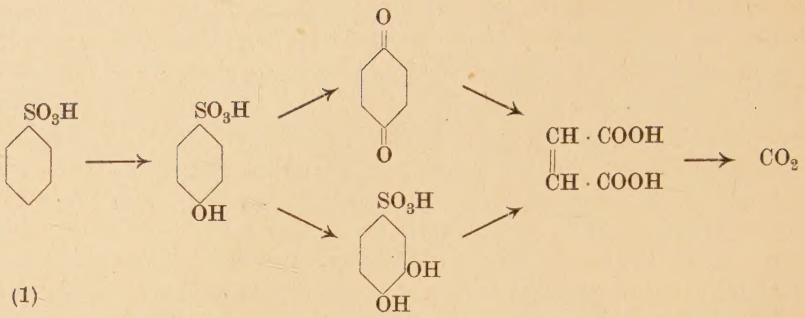
0,0859 gr Subst. gaben mit H_2SO_4 abgeraucht 0,0301 gr K_2SO_4
0,3116 gr Subst. gaben mit H_2SO_4 abgeraucht 0,1082 gr K_2SO_4
0,1618 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,1476 gr $BaSO_4$
0,1130 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,1042 gr $BaSO_4$
$C_8H_9O_5SK$ Ber. K 15,26 S 12,51%
Gef. „ 15,72; 15,61 „ 12,52; 12,66%

Die elektrochemische Oxydation der Benzolsulfosäure verläuft also derart, dass zuerst eine Hydroxylgruppe in p-Stellung zur Sulfogruppe eintritt; die entstandene p-Phenolsulfosäure ist indess ihrerseits viel leichter oxydierbar als die Benzolsulfosäure und geht zum Teil durch Eintritt einer zweiten Hydroxylgruppe in o-Stellung zur ersten in Brenzcatechin-sulfosäure, zum Teil durch Weiteroxydation in p-Stellung unter Verdrängung der Sulfogruppe in Chinon über. Aber weder das Chinon noch die Brenzcatechin-sulfosäure halten der weiteren Oxydation stand, sondern sie unterliegen dem Abbau unter Bildung von Fumarsäure neben Kohlendioxyd. Das Oxydationsschema lautet also:

[1]) Nach *C. Gentsch*, B. **43**, 2019 (1910) wird das Salz über H_2SO_4 wasserfrei erhalten.

[2]) Auch *L. Barth* und *M. v. Schmidt*, B. **12**, 1262 (1879) unterstreichen die Intensität der Farbreaktion.

[3]) *Curt Gentsch*, B. **43**, 2018 (1910); vgl. auch die analoge Darstellung aus guajakolsulfosaurem Kalium, *L. Paul*, B. **39**, 2778 (1906).



(1)

Diesen Reaktionsverlauf haben wir durch elektrochemische Oxydationsversuche mit reiner p-Phenolsulfosäure (Produkte: Chinon, Fumarsäure, Brenzcatechin-sulfosäure, Schwefelsäure) und Brenzcatechinsulfosäure (Produkte: kein Chinon, aber Fumarsäure und viel Schwefelsäure) bestätigt. So reiht sich die elektrochemische Oxydation der Benzolsulfosäure völlig der des Benzols[1]) selbst an. Eine Kernverknüpfung wie bei den Phenolen wurde nie beobachtet.

3. Nachweis eines peroxydartigen Zwischenproduktes.

Unterwirft man einen aromatischen Kohlenwasserstoff der elektrochemischen Oxydation in wässrig-schwefelsaurer Suspension, so sind die Umstände ausserordentlich ungünstig, weil der zu oxydierende Körper keine nennenswerte Löslichkeit besitzt und der geringe wirklich gelöste Anteil sofort mit grossen Überschüssen von reaktionsfähigem Sauerstoff zusammentrifft; man versteht leicht, dass dieses Missverhältnis einen weitgehenden Abbau bis zu den wenig interessanten letzten Stufen zur Folge hat. Ganz anders bei der Benzolsulfosäure: sie ist in Wasser in jedem Verhältnis löslich, ihre Lösung leitet selbst und bedarf nicht des Zusatzes eines fremden anorganischen Elektrolyten und man sollte erwarten, dass bei genügender Konzentration eine Art Selbstschutz durch Depolarisation die Oxydation in vernünftigen Grenzen hält und gute Ausbeuten gewährleistet. Aber man kann fast von Anfang an die letzten Trümmer Kohlendioxyd und Schwefelsäure nachweisen und ihre Menge wächst mit steigender Strommenge rasch an. Dabei zeigt sich ein Vorsprung der Schwefelsäurebildung gegenüber der Kohlendioxydentwicklung, weil ja ausser Kohlendioxyd auch schwefelfreie organische Abbauprodukte (Chinon, Fumarsäure usw.) entstehen. Aus 2,8112 gr Benzolsulfosäure in 50 cm³ Wasser (0,32-n.) waren nach 42,5 Ampère-Stunden[2]) 47,2% der gesamten möglichen Schwefelsäure, aber erst 16,3% des gesamten möglichen Kohlendioxyds

[1]) *Fr. Fichter* und *Robert Stocker*, B. **47**, 2004 (1914).

[2]) Die Stromausnützung ist bei weitem nicht theoretisch, weil die Konzentration an Benzolsulfosäure von Anfang an niedrig ist und im Verlauf des Versuchs abnimmt.

entstanden. — Die beste Ausbeute am Hauptprodukt Brenzcatechin-sulfosäure, berechnet aus dem Gewicht des mit basischem Bleiacetat erhaltenen Niederschlags mit ca. 68% Pb, belief sich bei der für die Hauptversuche angewandten normalen Lösung nach 4 Farad (Bleianode) auf 9,5% der Theorie und nahm bei weiterer Steigerung der Strommenge wieder rasch ab. Betrachtet man derartige Zahlen lediglich vom Gesichtspunkte der präparativen Verwendung der elektrochemischen Oxydation, so wirken sie völlig entmutigend. Forschen wir aber nach dem eigentlichen Grund dieser jeder Erwartung hohnsprechenden zerstörenden Wirkungen, so gewinnt das Problem ein hohes Interesse und die jetzt zu besprechenden Beobachtungen dürften letzten Endes auch wieder der präparativen Elektrochemie zugute kommen. Denn sobald wir die Ursache der oxydativen Zerstörung ermitteln können, so wird damit auch die Möglichkeit eröffnet, sie auszuschalten.

Bei jeder Elektrolyse der Benzolsulfosäure, am besten an Platinanoden, aber auch an Bleidioxydanoden, beobachtet man schon kurz nach Stromschluss[2]), dass die Lösung ein wirksames Oxydationsmittel enthält, das Jod aus Kaliumjodid freimacht. Um Chinon handelt es sich dabei nicht, denn ganz abgesehen davon, dass das Chinon als Abbauprodukt erst nach einiger Zeit auftritt, lässt sich der fragliche, in der Lösung befindliche, Jod abscheidende Körper schon feststellen, bevor Brenzcatechin-sulfosäure nachweisbar ist, aber er lässt sich durch Äther nicht extrahieren.

Die Bildung des oxydierend wirkenden Stoffes wird, wie vorauszusehen, begünstigt durch Kühlung, durch Erhöhung der Stromdichte und durch Anwendung eines Diaphragmas.

Wir prüften nun vor allem die Frage, was für Oxydationsmittel vorliegen könnten.

Um gelösten Sauerstoff handelt es sich nicht, solcher ist auch in unseren Elektrolyten ohne Wirkung auf Kaliumjodid.

Ozon kommt nicht in Betracht. Weder lässt sich der Geruch von Ozon feststellen, noch bläuen die Elektrolysengase Kaliumjodidstärkepapier.

Wasserstoffperoxyd ist weder mit Titansäurelösung noch mit Chromsäure und Äther nachzuweisen. Setzt man dem Elektrolyten absichtlich Spuren von Wasserstoffperoxyd zu, so treten sämtliche Reaktionen scharf ein.

Da im Verlauf der elektrolytischen Oxydation Schwefelsäure frei wird, so ist mit der Möglichkeit der Bildung von Perschwefelsäure oder Sulfomonopersäure zu rechnen. Wir haben darum direkte Messungen darüber angestellt, wieviel freie Schwefelsäure aus

[1]) Zum Beispiel nach 5 Minuten Elektrolysendauer mit 0,1 Mol Benzolsulfosäure in 50 cm³ Wasser, Platinelektroden, und 0,05 Amp./cm² an der Anode.

2-n. Benzolsulfosäurelösung entsteht unter den Bedingungen, die weiter unten für die Persäureversuche angegeben sind.

Tabelle 1.

17,6 gr $C_6H_5 \cdot SO_3H$ + H_2O in 50 cm³, Pt-anode, Pt-kathode, Diaphragma.

Anodische Stromdichte Amp./cm²	Strommenge Amp.-Min.	Farad/Mol	$BaSO_4$	H_2SO_4	Proz. der theor. mögl. Menge
0,05	1116	6,9	0,7172	0,3013	3,07
0,10	1116	6,9	0,8345	0,3505	3,57
0,10	2182	13,5	1,2322	0,5172	5,27

Die entstandene Schwefelsäure kann infolge ihrer geringen Konzentration bei weitem nicht quantitativ zu Persäure oxydiert werden, ganz abgesehen davon, dass die vorhandenen organischen Stoffe den grössten Teil der Strommenge für sich beanspruchen. Ein direkter Versuch mit 9,8 gr H_2SO_4 in 50 cm³ (d. h. mit der maximalen Menge von Schwefelsäure, die aus 17,6 gr Benzolsulfosäure entstehen kann) und bei Abwesenheit von organischer Substanz verbrauchte nach Durchsenden von 582 Amp.-Min. bei 0,05 Amp./cm² anodischer Stromdichte 11,18 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ entsprechend 0,1085 gr $H_2S_2O_8$ oder 1,12% der Theorie. Davon können nun aber in elektrolysierten Benzolsulfosäurelösungen auf Grund der obigen Versuche über die Bildung von Schwefelsäure im günstigsten Fall nur 3—5% vorliegen, d. h. ganz untergeordnete Mengen im Vergleich zu der tatsächlich vorhandenen sofort zu besprechenden Oxydationskraft des Elektrolyten.

Benzochinon bildet sich stets bei längerer Elektrolysendauer. Um nennenswerte Ausbeuten an der peroxydartigen, Jod abscheidenden Substanz zu erhalten, war es aber notwendig, längere Zeit zu elektrolysieren. Darum wurden die jodometrischen Messungen so angeordnet, dass zunächst die gesamte Oxydationskraft, dann im Ätherextrakt das Chinon, und in der mit Äther erschöpften Lösung der Rest oxydierend wirkender Stoffe bestimmt wurde.

Ansatz: 50 cm³ 2-n. $C_6H_5 \cdot SO_3H$, gekühlte Platinanode, 0,1 Amp./cm², Platinkathode in Tondiaphragma, von 10 cm³ 2-n. $C_6H_5 \cdot SO_3H$ umgeben. Die Titrationen wurden mit aliquoten Teilen durchgeführt.

1. Nach 1113 Amp.-Min. verbrauchten 50 cm³ Elektrolyt direkt 119,0 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$; das Ätherextrakt 22,4 cm³ (entspr. Chinon)
die ausgeätherte Lösung 89,5 cm³

121,9 cm³

2. Nach 3390 Amp.-Min. verbrauchten 50 cm³ Elektrolyt direkt 263,8 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$; das Ätherextrakt 28,0 cm³ (entspr. Chinon)
die ausgeätherte Lösung 230,2 cm³ [1])

258,2 cm³

[1]) So hohe Ausbeuten an peroxydartigen Stoffen werden nicht regelmässig erzielt.

Diesen Zahlen (89,5 und 230,2 cm³) gegenüber kommen die für Perschwefelsäure anzusetzenden Bruchteile von cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ nicht in Betracht.

4. Unbeständigkeit des peroxydartigen Zwischenproduktes.

Die Oxydationswirkung der elektrolysierten Lösung nimmt beim Stehen rasch ab und lässt sich nach einigen Tagen nicht mehr nachweisen. Folgende Tabellen geben den Abfall der Oxydationskraft zahlenmässig wieder:

Tabelle 2.

Ansatz: 50 cm³ 2-n. $C_6H_5 \cdot SO_3H$, Pt-Anode, 0,10 Amp./cm², Diaphragma, Pt-kathode; je 5 cm³ titriert.

a) 860 Amp.-Min.					
Zeit nach Stromunterbrechung	0	26h 15	48h 45	128h 35	
verbraucht 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ cm³	3,94	2,65	2,31	1,03	
b) 1315 Amp.-Min.					
Zeit nach Stromunterbrechung	0	18h 05	43h 40	66h 20	145h 0
verbraucht 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ cm³	7,30	4,43	3,49	3,05	1,20
c) 2885 Amp.-Min.					
Zeit nach Stromunterbrechung	0	21h 12	39h 40	117h 35	
verbraucht 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ cm³	11,23	8,42	6,89	1,77	

Eine Chinonlösung behält ihre Oxydationskraft tagelang fast konstant:

Tabelle 3.

0,1558 gr $C_6H_4O_2$ in 50 cm³; je 5 cm³ titriert.

Standzeit	0	39h 40	63h 00	87h 00	143h 15
verbraucht 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ cm³	2,91	2,91	2,91	2,91	2,41

Ebenso beständig ist eine Perschwefelsäurelösung:

Tabelle 4.

0,5732 $(NH_4)_2S_2O_8$, mit 4 Val. H_2SO_4 versetzt, auf 50 cm³ aufgefüllt; je 5 cm³ titriert.

Standzeit	0	23h 21	48h 54	125h 54	150h 26
verbraucht 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ cm³	5,00	4,92	4,82	4,67	4,58

Um diese Vergleichsversuche möglichst den mit dem Benzolsulfosäure-elektrolyten angestellten Abklingungsversuchen anzupassen, wurden noch zwei Serien in der Art angesetzt, dass das Chinon bzw. das Ammoniumpersulfat in je 50 cm³ einer elektrolysierten Benzolsulfosäurelösung gebracht wurden, die ihrerseits vorher bis zum Verschwinden der Oxydationswirkung (geprüft mit Kaliumjodid) erwärmt worden war; sie enthielt also ausser dem peroxydartigen Körper noch alle Abbauprodukte der Benzolsulfosäure.

Tabelle 5.

0,1853 gr Benzochinon in 50 cm³ peroxydfreiem Elektrolyten, je 5 cm³ titriert.

Standzeit	0	16h 33	40h 04	66h 30	111h 55	141h 50
verbraucht 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ cm³	3,35	2,61	2,12	2,01	1,85	1,52

Tabelle 6.

0,5624 gr $(NH_4)_2S_2O_8$, 4 Val. H_2SO_4, 50 cm³ peroxydfreier Elektrolyt, je 5 cm³ titriert.

Standzeit	0	17h 11	47h 00	66h 25	113h 48	143h 25
verbraucht 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ cm³	4,82	4,48	3,79	3,54	3,49	3,26

Begreiflicherweise verläuft der Abfall der Oxydationskraft von Benzochinon sowohl als von Perschwefelsäure in Gegenwart der Phenol- und Brenzcatechin-sulfosäuren rascher als in reinem Wasser, aber immer unvergleichlich viel langsamer als der Abfall der Oxydationskraft des Benzolsulfosäure-elektrolyten. Bei jenem fällt sie z. B. im Versuch b, Tab. 2 in 145h auf rund $^1/_6$ des Anfangswertes, bei Benzochinon (Tab. 5) in 142h auf etwas weniger als die Hälfte, bei Perschwefelsäure (Tab. 6) in 143h25 auf $^2/_3$. Die Unterschiede treten bei graphischer Aufzeichnung der Abklingungskurven schlagend hervor.

Aus Abschnitt 3 und 4 ist somit der Schluss zu ziehen, dass bei der elektrochemischen Oxydation der Benzolsulfosäure unter anderm ein wasserlöslicher, peroxydartiger, sehr unbeständiger Stoff entsteht.

5. Versuche mit Benzolsulfo-peroxyd.

Wir dachten in erster Linie, dass das von *R. F. Weinland* und *H. Lewkowitz*[1]) aus Benzolsulfochlorid mit Natriumperoxydlösung dargestellte Benzolsulfo-peroxyd von der Formel $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2O_2$ vorliege. Allerdings steht dieser Annahme die Ätherlöslichkeit des Benzolsulfoperoxyds entgegen. Wir haben trotzdem das Benzolsulfo-peroxyd dargestellt und zersetzt, um zu ermitteln, ob es sich als Zwischenprodukt in das Oxydationsschema (1) einfügt.

Bei der Darstellung des Peroxyds nach *Weinland* liegt die Hauptschwierigkeit im Erstarrungspunkt des Benzolsulfochlorids; die unter Abkühlen hergestellte Natriumsuperoxydlösung (6 gr in 100 cm³ Wasser) muss bei der Zugabe des Benzolsulfochlorids noch etwa 5—10° warm sein, und wenn dann beim Schütteln die Temperatur steigt, so wird durch Einwerfen von Eisstückchen soweit abgekühlt, dass am Schluss der Operation etwa 2° erreicht sind. Ist die Lösung am Anfang zu kalt, so gefriert das Benzolsulfochlorid (Smp. 14,5°) zu weissen Flocken und reagiert kaum mehr. Das fertige Benzolsulfo-peroxyd bildet wachsähnliche Klumpen, die zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und aus Äther dreimal umkrystallisiert werden.

Um das Benzolsulfo-peroxyd langsam zu zersetzen, wurden ca. 0,5 gr desselben in 30 cm³ Wasser verteilt und am Rückfluss in einem Chloroformdampfbad (61°) 48 Stunden erwärmt. Als Zersetzungsprodukte treten auf Phenol und Schwefelsäure. In aliquoten

[1]) B. **36**, 2702 (1903).

Teilen des auf 100 cm³ aufgefüllten Kolbeninhalts wurde Phenol mit Bromwasser und Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt und bestimmt.

Tabelle 7.

$(C_6H_5 \cdot SO_2)_2O_2$	Tribromphenol	in % der max. Menge	$BaSO_4$	in % der max. Menge	Verhältnis $BaSO_4$: $C_6H_2Br_3 \cdot OH$
0,4886	0,1540	29,93	0,1245	34,31	1 : 0,87
0,5965	0,1860	29,61	0,1360	30,69	1 : 0,96
0,6250	0,2230	33,87	0,2025	43,48	1 : 0,77

Aus diesen Zahlen folgt die Zersetzungsgleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5—SO_2—O \\ | \\ C_6H_5—SO_2—O \end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot OH \\ \\ C_6H_5 \cdot SO_3H \end{matrix} + H_2SO_4$$

Da bei der elektrochemischen Oxydation der Benzolsulfosäure unter den von uns gewählten Bedingungen Phenol nicht auftrat, so ist die intermediäre Bildung von Benzolsulfo-peroxyd (das auch in den Ätherauszug hätte gehen müssen) unzulässig. Dagegen kann es herangezogen werden zur Erklärung einer älteren Versuchsserie von *R. Tonoli*[1]), der mit viel höherer Stromdichte (5 Amp./cm²) aus Benzolsulfosäure Phenol neben Schwefelsäure erhielt. Der Verlauf seines Versuchs kann demnach durch die Oxydationsreihe (2)

$$(2)\quad \begin{matrix} C_6H_5—SO_3H \\ C_6H_5—SO_3H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5—SO_3 \\ | \\ C_6H_5—SO_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot OH \\ \\ C_6H_5 \cdot SO_3H \end{matrix} + H_2SO_4$$

wiedergegeben werden.

6. Versuche über Benzolsulfo-persäure.

Von der Benzolsulfosäure lässt sich noch ein zweiter peroxydartiger Abkömmling ableiten, die bisher unbekannte Benzolsulfopersäure $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot OH$. Um ihrer habhaft zu werden, stellten wir nach *Hans Meyer* und *K. Schlegl*[2]) Benzolsulfosäure-anhydrid $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2O$ dar und liessen auf dieses hochprozentiges Wasserstoffperoxyd[3]) einwirken.

Nach unseren Erfahrungen gelingt die Darstellung von Benzolsulfosäure-anhydrid am besten, wenn man trockene Benzolsulfosäure mit dem 15-fachen der theoretischen Menge an reinem Thionylchlorid 30 Minuten lang im Sieden erhält. Die abgekühlte Lösung wird mit Eiswasser versetzt, das abgeschiedene Produkt mehrmals mit Eiswasser zerrieben, dann auf Ton gestrichen, über Phosphorpentoxyd getrocknet und aus absolutem Äther umkrystallisiert; es bildet hübsche Prismen.

Mischt man das Benzolsulfosäure-anhydrid mit 90—95proz. Wasserstoffperoxyd, so reagieren die Stoffe fast sofort unter starker Ex-

[1]) Ch. Z. **36**, 939 (1912).
[2]) M. **34**, 561 (1913).
[3]) Nach *H. Ahrle*, J. pr. [2] **79**, 140 (1909), dargestellt.

plosion; dabei steigert sich die Temperatur sehr hoch und ein grosser Teil der Substanz verkohlt. Um die Produkte fassen zu können, wurde das Anhydrid in einem dickwandigen Reagensglas in eine Stahlbombe gebracht, die berechnete Menge reines Wasserstoffperoxyd hinzugegeben und die Bombe sofort verschlossen. Nach wenigen Sekunden tritt die Explosion ein; beim Öffnen des *Le Rossignol*-Ventils entweichen Zersetzungsgase, die unter anderm auch Schwefeldioxyd und Benzol durch den Geruch feststellen lassen — ein Beweis für weitgehende Zersplitterung der Molekel. Die kohlige Masse in der Bombe wird mit warmem destilliertem Wasser ausgezogen, von der Kohle abfiltriert, mit Bariumcarbonat neutralisiert, und das Filtrat mit basischem Bleiacetat gefällt. Das erhaltene Bleisalz gab nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine sauer reagierende Lösung, in der sich Schwefel in organischer Bindung nachweisen liess, und die mit Ferrichlorid die bekannte intensive Grünfärbung der Brenzcatechin-sulfosäure zeigte.

Tabelle 8.

Benzolsulfosäure-anhydrid gr	Wasserstoff-peroxyd 95%	Wievielfaches der Theorie [1])	Ferrichlorid-reaktion
1,2028	0,2899	2,0	positiv
4,2972	1,0132	1,9	„
10,0776	2,2021	1,8	„
3,1227	0,6541	1,7	„
17,7520	2,9616	1,3	„
3,5490	0,3544	0,8	„

Wir möchten den Verlauf dieser Versuche so erklären. Zuerst reagiert das Säureanhydrid mit dem Wasserstoffperoxyd unter Bildung der gesuchten Persäure:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot SO_2 \\ C_6H_5 \cdot SO_2 \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} H \\ | \\ O \cdot OH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5{-}SO_3H \\ C_6H_5{-}SO_4H \end{matrix}$$

Diese Persäure ist aber so unbeständig, dass sie bei Ausschluss von Lösungsmitteln sofort explodiert; die ungehemmt hinaufschnellende Temperatur lässt eine regelmässige Reaktion nicht aufkommen. Könnte man die Zersetzung in ruhigere Bahnen leiten, so würde sie vermutlich unter einfacher Verschiebung des Substituenten in den Kern so verlaufen

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OOH = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$$

d. h. es würde p-Phenolsulfosäure entstehen. An ihrer Stelle beobachteten wir aber bei den Explosionen, genau wie bei der elektrolytischen Oxydation, stets Brenzcatechin-sulfosäure. Das wird verständlich durch die Annahme, ein Teil der Benzolsulfopersäure wirke als Oxydations-

[1]) Theoretisch 1 Mol H_2O_2 auf 1 Mol $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2O$.

mittel auf die durch Umlagerung eines anderen Teils entstandene p-Phenolsulfosäure, so dass der Umsatz sich nach der Gesamtgleichung

$$2\,C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OOH = (OH)_2C_6H_3 \cdot SO_3H + C_6H_5 \cdot SO_3H$$

vollzöge.

Bei einer neuen Versuchsserie wurden auf 0,5 gr Benzolsulfosäure-anhydrid 0,5 cm³ Eisessig als Verdünnungsmittel angewandt. Beim Zusatz von hochprozentigem Wasserstoffperoxyd erwärmt sich die Mischung, nimmt einen durchdringenden Geruch an, den die obige Anordnung der Explosionsversuche nicht beobachten lässt, und beginnt dann heftig aufzukochen, indem die Färbung sich über gelb nach braun und dunkelbraun vertieft. Doch tritt keine Explosion ein und man kann durch Zugiessen von Wasser die Heftigkeit im richtigen Augenblick dämpfen und Verkohlung vermeiden.

Aus den Bleisalzfällungen der verschiedenen Versuche wurde die Sulfosäure mit Schwefelwasserstoff isoliert, mit Bariumcarbonat (und Kongo als Indikator) neutralisiert und im Vakuum fraktioniert eingedampft. So entstanden wieder braune Krusten; die vorletzte Fraktion — die vorhergehenden Fraktionen waren reicher an $Ba^{\cdot\cdot}$ und ärmer an S ($BaCO_3$-haltig?) — zeigte die Zusammensetzung des brenzcatechin-sulfosauren Bariums.

0,1532 gr Subst. gaben mit H_2SO_4 abgeraucht 0,0704 gr $BaSO_4$
0,1112 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0994 gr $BaSO_4$

$(C_6H_5O_5S)_2Ba$ Ber. Ba 26,64 S 12,42%
Gef. „ 27,04 „ 12,28%

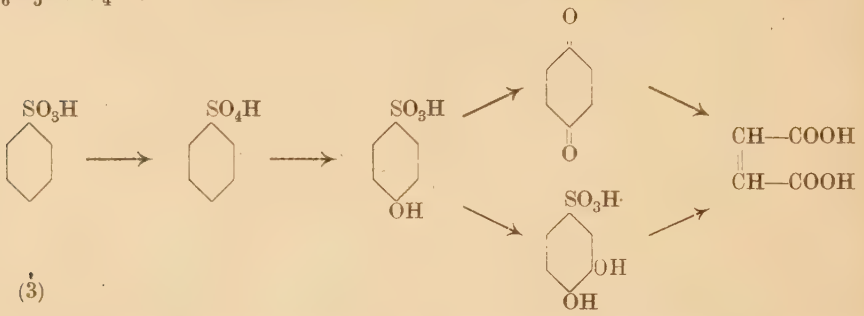
Schliesslich gelang es auch, eine qualitative Reaktion zu finden, welche mit den aus Benzolsulfosäure-anhydrid und Wasserstoffperoxyd erhaltenen Präparaten regelmässig eintritt und welche die vorübergehende Existenz der Benzolsulfo-persäure in Lösung beweist, nämlich das augenblickliche Freimachen von Brom aus Kaliumbromidlösung, das *F. Raschig*[1]) und *Iw. Trifonow*[2]) zum Nachweis der Persalpetersäure verwendet haben. Man muss dabei freilich unbedingt die Vorsicht anwenden, dass die zu untersuchende, ursprünglich mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxyd angesetzte Mischung vor der Prüfung mit Kaliumbromid stark verdünnt wird, weil konz. Wasserstoffperoxyd (z. B. 30-proz. Perhydrol) die Mischung von Kaliumbromid und Schwefelsäure auch (langsamer) gelb färbt.

Mischt man trockene Benzolsulfosäure mit 100-proz. Wasserstoffperoxyd, so ist zunächst überhaupt keine Einwirkung zu beobachten. Erst nach etwa 2 Tagen tritt schwach der stechende Geruch (der vermutlich der Persäure eigentümlich ist) auf, sowie die Gelbfärbung mit Kaliumbromid, aber eine andere Wirkung lässt sich nicht feststellen; Wasserstoffperoxyd oxydiert Benzolsulfosäure nicht im Kern, sondern gibt nur etwas Persäure.

Interessant ist endlich noch das Verhalten der Benzolsulfo-persäure gegenüber Palladiummohr[3]). Eine Mischung von Benzolsulfosäure-

[1]) B. **40**, 4585 (1910). [2]) Z. an. Ch. **124**, 123 (1922).
[3]) Das auch von *H. Wieland* zur Zersetzung von Peroxyden verwendet wurde, A. **431**, 301 (1923).

anhydrid mit Eisessig und 100-proz. Wasserstoffperoxyd gerät bei Zugabe von Palladiummohr unverzüglich in heftige Reaktion, schäumt auf und zersetzt sich unter Geknatter und gelegentlich unter Entzündung. So bekommt man freilich auch keine reinere Brenzcatechinsulfosäure. Allein der Versuch verdient als ein grobes Abbild des Vorgangs, der nach unserer Anschauung an der Platinelektrode eintritt, einige Beachtung. Der anodische Sauerstoff packt Benzolsulfosäure zuerst an der Sulfogruppe an und oxydiert sie zu Benzolsulfopersäure. Diese an sich sehr unbeständige Substanz kann in Berührung mit dem Edelmetall der Platinanode sich noch viel weniger halten und ansammeln, sondern zerfällt oder lagert sich bald um. Das Oxydationsschema (1) ist zu ergänzen durch Einfügung des neuen Zwischengliedes $C_6H_5 \cdot SO_4H$:



(3)

Die grosse Veränderlichkeit der Benzolsulfo-persäure und ähnlicher Peroxyde an der Platinanode erscheint als Nachteil, wenn man die Isolierung dieser Peroxyde aus dem Elektrolyten als einziges beweiskräftiges Experiment für die Peroxydtheorie der anodischen Oxydation ins Auge fasst; sie bietet aber einen ungeheuren Vorteil, wenn man die Produkte der weiteren Zersetzung der Peroxyde erhalten will, weil die Umwandlung des Peroxyds an der Platinanode verhältnismässig glatt, sozusagen Molekel für Molekel, ohne nennenswerte Temperatursteigerung erfolgt. So wird auch im vorliegenden Fall die Brenzcatechin-sulfosäure elektrochemisch reiner und in besserer Ausbeute erhalten, als wenn man zu ihrer Darstellung von der Benzolsulfo-persäure in Substanz ausgeht.

Was nun endlich die am Anfang von Abschnitt 3 aufgeworfene Frage betrifft, warum Benzolsulfosäure und andere Sulfosäuren bei der elektrochemischen Oxydation so tiefgreifend zerstört werden, so ist sie durch die intermediäre Bildung von Benzolsulfo-persäure beantwortet. Denn erstens bildet also die sonst so widerstandstähige Sulfogruppe geradezu den Angriffspunkt für die Oxydation, und zweitens zerfällt die unbeständige Benzolsulfo-persäure wohl stets nur unter teilweiser Zersetzung und Zersplitterung, und ihre Gegenwart an der Anode steigert die Oxydationswirkung und trägt zum raschen Abbau der organischen Verbindungen bei.

7. o-Toluol-sulfosäure.

Normale Lösungen von Toluol-o-sulfosäure werden an Platin- oder an Bleidioxydanoden mit 0,05 Amp./cm² elektrolysiert, wobei mit 24 Farad/Mol das Maximum an basischen Bleisalzen erzielt wird. Gleich zu Anfang lässt sich im Anolyten Oxydationswirkung feststellen, es wird also auch hier zuerst eine Persäure gebildet. Die Aufarbeitung der braunen Lösung erfolgte nach derselben Methode wie bei der Benzolsulfosäure, und lieferte folgende Produkte.

a) Mesaconsäure. Man erhält sie am reinsten bei Verwendung von Bleielektroden und Diaphragma; sie wird mit Äther extrahiert[1]) und durch Sublimation im Vakuum[2]) (11 mm, Badtemp. 135—140°) gereinigt. Smp. 199° (er sollte bei 202° liegen): Mischschmelzpunkt mit einem Sammlungspräparat 197°. Das Präparat ist vielleicht mit Isomeren verunreinigt; an Platinanoden gewonnene Portionen schmolzen bei 159—160° (Itaconsäure?).

0,1864 gr Subst. gaben 0,3125 gr CO_2 und 0,0903 gr H_2O
20,895 mgr Subst. gaben 35,025 mgr CO_2 und 10,915 mgr H_2O
0,1771 gr Subst. verbrauchten 30,02 cm³ NaOH vom Titre 0,08487
entspr. 25,63 cm³ 0,1-n. NaOH

$C_5H_6O_4$	Ber. C 46,14	H 4,65%	Äq.-Gew. 65,05
	Gef. „ 45,72; 45,73	„ 5,40; 5,04%	„ 67,5

b) Durch den Geruch erkennbar: etwas Chinon (Toluchinon?), und bei längerer Elektrolyse Essigsäure und Ameisensäure.

c) Eine durch basisches Bleiacetat fällbare Sulfosäure, bzw. ein Gemisch von Sulfosäuren. Die Fällung muss etwa dreimal wiederholt werden, um vollständig zu sein. Das gut ausgewaschene Bleisalz wurde (wie bei der Benzolsulfosäure) mit Schwefelwasserstoff in wässriger Suspension zerlegt, das Filtrat mit Bariumcarbonat neutralisiert (Kongo), die erhaltene braune Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, und die Schlussfraktionen analysiert:

0,3512 gr Subst. (Pt-anode) gaben mit H_2SO_4 0,2094 gr $BaSO_4$
0,8219 gr Subst. (Pt-anode) gaben nach *Pringsheim* 0,5352 gr $BaSO_4$
0,1755 gr Subst. (PbO_2-anode) gaben mit H_2SO_4 0,1086 gr $BaSO_4$
0,2444 gr Subst. (PbO_2-anode) gaben nach *Pringsheim* 0,1585 gr $BaSO_4$

$C_6H_4O_7SBa$	Ber. Ba 37,18	S 8,69%	
	Gef. „ 35,05	„ 8,94%	(Pt-anode)
	Gef. „ 36,42	„ 8,90%	(PbO_2-anode)

Diesen Analysen nach kommt eine Brenzcatechin-sulfocarbonsäure $C_6H_2(OH)_2(SO_3H)COOH$ in Betracht. Derartige Säuren sind bisher nicht beschrieben worden, so dass eine Identifizierung zur Zeit unmöglich ist; dass aber ein Brenzcatechinderivat vorliegt, beweist die typische und intensive Grünfärbung mit Ferrichlorid.

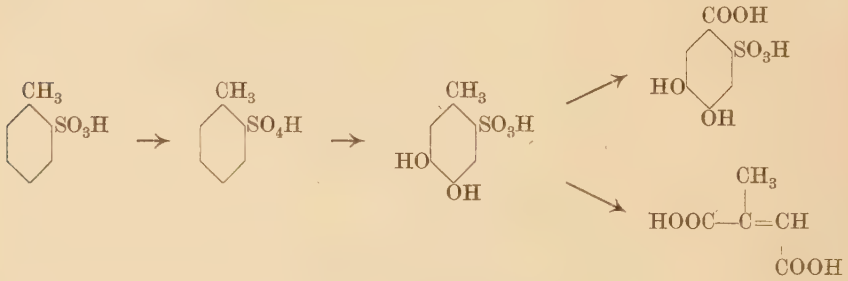
---

[1]) Dabei kamen gelegentlich Explosionen beim Abdampfen des Äthers vor; nach unsern Beobachtungen erleiden Mesaconsäurelösungen an Licht und Luft Autoxydation.

[2]) *F. Krafft* und *W. A. Dyes*, B. **28**, 2588 (1895).

Bestimmt man die Ausbeute an basischen Bleisalzen als Funktion der Strommenge, so ergibt sich das überraschende Resultat, dass die Menge der Bleisalzfällung nicht Schritt hält mit der Strommenge. Sie nimmt zwar am Anfang zu, bleibt dann aber konstant (trotzdem die gleichzeitig gebildete Schwefelsäuremenge regelmässig wächst) und steigt erst am Schluss wieder an. Der Befund ist wohl so zu deuten, dass zuerst Einführung zweier Hydroxylgruppen und dann erst Oxydation von Methyl zu Carboxyl eintritt. Dafür spricht auch die Entstehung der Mesaconsäure, zu deren Bildung der (hydroxylierte) Kern sich aufspaltet, bevor die Methylgruppe angepackt wird.

Veranlasst wurden die Versuche mit Toluol-o-sulfosäure durch das Saccharinproblem, und die Frage lautete: kann man in der Toluol-o-sulfosäure (und ihren Derivaten) elektrochemisch die Methylgruppe glatt zu Carboxyl oxydieren? Obige Versuche sprechen für saure Lösungen ein unzweideutiges Nein; in erster Linie erfolgt die Hydroxylierung des Kerns, indem der Sauerstoff durch die Sulfogruppe eindringt. Unter Zusammenfassung aller Beobachtungen lässt sich einstweilen folgendes hypothetisches Schema über den Oxydationsverlauf aufstellen:



8. Benzol-p-disulfosäure.

Molare Lösungen von Benzol-p-disulfosäure[1]) (238 gr $C_6H_4(SO_3H)_2$/Lit.) wurden an Platin- oder Bleidioxydanoden mit 0,005 Amp./cm² elektrolysiert; dabei sind wegen geringer Angreifbarkeit sehr grosse Strömüberschüsse erforderlich (110 Farad/Mol). Der Elektrolyt färbt sich allmählich braun, gibt mit Ferrichlorid dieselbe grüne Farbreaktion wie bei Benzolsulfosäure, lässt ebenfalls Oxydationswirkung auf Kaliumjodid erkennen, enthält aber kein Chinon.

Mit Äther kann man der Lösung eine geringe Menge von Fumarsäure entziehen, Smp. 280—285°.

Das Hauptprodukt wird durch basisches Bleiacetat aus der von Schwefelsäure befreiten Lösung gefällt, ein Umstand, der bei der früheren Bearbeitung durch *Fichter, Brändlin* und *Hallauer* nicht erkannt wurde.

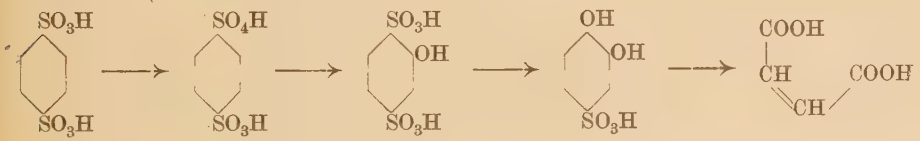
[1]) Dargestellt teilweise nach *A. F. Holleman* und *J. J. Polak*, R. **29**, 416 (1910), teilweise nach *Behrend* und *Mertelsmann*, A. **378**, 352 (1911) bezw. *G. Mohrmann*, A. **410**, 373 (1915). Bei der zweiten Methode, Einleiten von Benzoldampf in rauchende Schwefelsäure (20% SO_3) bei 235—245°, mit Quecksilber als Katalysator, wurde gelegentlich auch Benzol-1,3,5-trisulfosäure erhalten; Chlorid, weisse glänzende Flitterchen, Smp. 184°, Ber. Cl 28,47, S 25,70%, Gef. Cl 28,37, S 25,02%.

Das Aufhellen des Elektrolyten und das Nachlassen der Ferrichloridreaktion, die damals im Sinne der Bildung eines beständigen Endproduktes gedeutet wurden, erlauben kein sicheres Urteil; man bekommt auch aus solchen Lösungen noch Fällungen mit basischem Bleiacetat, und aus den Bleisalzen Säuren mit starker Ferrichloridreaktion. Bei den früheren Analysen spielte ferner das eigentümliche Verhalten der Salze der Brenzcatechin-sulfosäure hinein, deren Lösungen bei längerem Erhitzen unter Abscheidung schwer löslicher basischer Salze (die oft noch Bariumcarbonat enthalten und darum irrtümlich für Bariumcarbonat angesehen wurden) immer ärmer an Base und reicher an Säure werden: dies bedingte das beobachtete Missverhältnis von Ba und S, dessen Erklärung seinerzeit durch verschiedene hypothetische Formeln versucht wurde.

Das erhaltene Bleisalz ist weniger einheitlich als bei der Benzolsulfosäure; die daraus dargestellten Bariumsalze zeigten sehr wechselnde Zusammensetzung. Aus vielen Analysen lässt sich der Schluss ziehen, dass Gemische von brenzcatechin-sulfosaurem Barium mit phenol-2,5-disulfosaurem Barium vorliegen.

Oxydiert man das Zwischenprodukt Phenol-2,5-disulfosäure an der Anode, was mit viel besserer Stromausnützung gelingt, so ist an der Verschiebung der Ferrichloridreaktion von rot über oliv nach grün die Umwandlung in Brenzcatechin-sulfosäure zu verfolgen.

Wenn aus der elektrolysierten Benzol-p-disulfosäure alles mit basischem Bleiacetat fällbare entfernt ist, so findet man nur unverändertes Ausgangsmaterial vor. Irgendwelche Andeutung der Bildung von Diphenylderivaten oder dergleichen fehlt. Das teilweise hypothetische Oxydationsschema lautet demgemäss unter Verwertung aller Beobachtungen folgendermassen:



Zusammenstellung der Resultate.

a) *Benzolsulfosäurearbeit:*

1. Das Problem der elektrochemischen Oxydation von Benzolsulfamid, vom entsprechenden Ammoniumsalz und von der freien Säure an Platin und Bleidioxydanoden und niederer Stromdichte wird systematisch durchgearbeitet.

2. Es wird eine auch auf andere derartige Sulfosäureelektrolyten anwendbare rationelle Aufarbeitungsmethode beschrieben.

3. Aus dem Benzolsulfosäureelektrolyten werden folgende Abbauprodukte isoliert: Brenzcatechinsulfosäure, Chinon und Fumarsäure resp. Bernsteinsäure.

4. Diphenylbildung findet bei der Elektrolyse von Benzolsulfosäure nicht statt, da der mit Bleiazetat unfällbare Rest das normale Benzolsulfochlorid und Amid liefert.

5. Es werden systematische Versuche über einen während der Elektrolyse entstehenden, Jod in Freiheit setzenden, aber mit Äther nicht extrahierbaren peroxydartigen Körper angestellt. Seine Existenz wird auf Grund zahlreicher Experimente unter Variation von Stromdichte, Temperatur, Elektrolysendauer erwiesen. Das Abklingen der Oxydationswirkung des Elektrolyten, verglichen mit derjenigen von Chinon und Perschwefelsäure, erhärtet die Perkörpertheorie.

6. Das von Weinland zuerst erhaltene Benzolsulfoperoxyd wird nach einer detaillierteren eigenen Vorschrift neu dargestellt und seine Zersetzung in warmem Wasser untersucht.

7. Die dabei entstehenden Produkte, nämlich Phenol und Schwefelsäure werden miteinander quantitativ verglichen und die Zersetzungsgleichung aufgestellt.

8. Die Bedingungen zur Benzolsulfopersäurebildung werden systematisch geprüft, woraus sich eine genaue und gute Vorschrift für die Darstellung dieses Körpers ergibt.

9. Beim Vermischen von Benzolsulfosäureanhydrid und 100%igem Wasserstoffsuperoxyd wird das Auftreten der Benzolsulfopersäure nachgewiesen.

10. Aus den bei der Explosion dieser Persäure erhaltenen Reaktionsprodukten wird Brenzcatechinsulfosäure isoliert.

11. p-Phenolsulfosäure und Brenzcatechinsulfosäure werden dargestellt; ihr chemisches Verhalten untersucht und der elektrochemischen Oxydation unterworfen.

12. Der elektrochem. Abbau von p-Phenolsulfosäure liefert Chinon, Brenzcatechinsulfosäure und Fumarsäure, derjenige von Brenzcatechinsulfosäure Fumarsäure nebst peroxydartigen Zwischenprodukten.

13. *Tonoli's* elektrochemische Oxydationsversuche werden diskutiert.

14. Das Oxydationsschema für die elektrochemische Oxydation von Benzolsulfosäure wird aufgestellt.

b) *o-Toluolsulfosäurearbeit.*

15. Die elektrochemische Oxydation der freien o-Toluolsulfosäure an Platin und Bleidioxydanoden wird von Grund auf neu bearbeitet.

16. Der Abbau geht über chinonartige Körper zu Brenzcatechinsulfocarbonsäure und Mesacon- und Itaconsäure resp. Essigsäure und Ameisensäure.

17. An wässriger Mesaconsäure (nicht Fumarsäurelösungen) werden beim Stehen am Licht Autoxydationsphänomene beobachtet.

18. Die Bildung von Schwefelsäure und von mit bas. Bleiazetat Fällbarem wird quantitativ verfolgt und zur Klärung des Oxydationsverlaufs verwendet.

19. Über einen intermediär entstehenden peroxydartigen Körper werden orientierende Versuche ausgeführt.

20. Diphenylbildung findet bei der elektrochemischen Oxydation von o-Toluolsulfosäure unter meinen Bedingungen nicht statt.

21. Das Abbauschema für die elektrochemische Oxydation von o-Toluolsulfosäure wird aufgestellt.

c) *Benzol-p-disulfosäurearbeit.*

22. Verschiedene Wege zur Darstellung von Benzol-p-disulfosäure werden nachgeprüft und die diesbezüglichen Vorschriften durch eigene Erfahrungen ergänzt.

Curriculum vitae.

Ich, *Ernst Stocker*, Bürger von Basel, wurde am 4. Februar 1899 als Sohn des Siegfried Stocker, Bureauchef bei der Kreispostdirektion Basel, und seiner Gattin, Ida geb. Rietmann, in Basel geboren.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, das untere und obere Gymnasium, wo ich im Frühjahr 1918 die Maturitätsprüfung bestand. Seither widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel. Am 10. Juni 1920 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische Vorexamen und am 6. Juni 1921 das organische Vorexamen.

Mit der Ausführung dieser Arbeit, die ich auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* als sein Privatassistent unternahm, war ich seit Ende Sommersemester 1921 bis zu Ende Wintersemester 1924 beschäftigt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, E. Faust, Fr. Fichter, A. Hagenbach, A. Kreis, H. Preiswerk, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt †, H. Veillon, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken. Insbesondere fühle ich es als angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen sowie das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen tiefsten Dank auszusprechen.